

t 3/7

3/7/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0009055733

WPI Acc no: 1998-052255/199805

Related WPI Acc No: 1998-101007

XRAM Acc no: C1998-017969

Supported metallocene catalyst system giving narrow molecular weight distribution in alkene polymerisation - has support of acidic inorganic oxide with specified macroscopic pore volume fraction of pores and channels, used for producing polymers for fibres, films and mouldings

Patent Assignee: BASELL POLYOLEFINE GMBH (BASE); BASF AG (BADI)

Inventor: BIDELL W; FISCHER D; GRASMEDER J R; GREGORIUS H; HINGMANN R; HUEFFER S; JONES P J V; KERSTING M; KRISTEN M O; LANGHAUSER F; MARCZINKE B L; MC KENZIE I D; MCKENZIE I D; MOLL U; MUELLER P; SCHWEIER G

Patent Family (16 patents, 24 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
WO 1997047662	A1	19971218	WO 1997EP2868	A	19970603	199805	B
DE 19623225	A1	19971218	DE 19623225	A	19960611	199805	E
AU 199731720	A	19980107	AU 199731720	A	19970603	199820	E
DE 19720980	A1	19981126	DE 19720980	A	19970520	199902	E
ZA 199705102	A	19990224	ZA 19975102	A	19970610	199913	E
EP 904301	A1	19990331	EP 1997927112	A	19970603	199917	E
			WO 1997EP2868	A	19970603		
CN 1227571	A	19990901	CN 1997197210	A	19970603	199953	E
AU 718385	B	20000413	AU 199731720	A	19970603	200028	E
TW 371306	A	19991001	TW 1997108004	A	19970611	200036	E
JP 2000511959	W	20000912	WO 1997EP2868	A	19970603	200050	E
			JP 1998501144	A	19970603		
KR 2000016546	A	20000325	WO 1997EP2868	A	19970603	200104	E
			KR 1998710134	A	19981210		
EP 904301	B1	20021016	EP 1997927112	A	19970603	200276	E
			WO 1997EP2868	A	19970603		
DE 59708504	G	20021121	DE 59708504	A	19970603	200277	E
			EP 1997927112	A	19970603		
			WO 1997EP2868	A	19970603		
ES 2187781	T3	20030616	EP 1997927112	A	19970603	200345	E
CN 1129615	C	20031203	CN 1997197210	A	19970603	200565	E
KR 473546	B	20050516	WO 1997EP2868	A	19970603	200657	E

KR 1998710134 A 19981210

Priority Applications (no., kind, date): DE 19626834 A 19960704; DE 19623225 A 19960611; DE 19720980 A 19970520

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
WO 1997047662	A1	DE	45	0	
National Designated States,Original		AU CN JP KR US			
Regional Designated States,Original		AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE			
DE 19623225	A1	DE	17	0	
AU 199731720	A	EN			Based on OPI patent WO 1997047662
ZA 199705102	A	EN	42		
EP 904301	A1	DE			PCT Application WO 1997EP2868
					Based on OPI patent WO 1997047662
Regional Designated States,Original		AT BE DE ES FI FR GB IT NL SE			
AU 718385	B	EN			Previously issued patent AU 9731720
					Based on OPI patent WO 1997047662
TW 371306	A	ZH			
JP 2000511959	W	JA	43		PCT Application WO 1997EP2868
					Based on OPI patent WO 1997047662
KR 2000016546	A	KO			PCT Application WO 1997EP2868
					Based on OPI patent WO 1997047662
EP 904301	B1	DE			PCT Application WO 1997EP2868
					Based on OPI patent WO 1997047662
Regional Designated States,Original		AT BE DE ES FI FR GB IT NL SE			
DE 59708504	G	DE			Application EP 1997927112
					PCT Application WO 1997EP2868
					Based on OPI patent EP 904301
					Based on OPI patent WO 1997047662
ES 2187781	T3	ES			Application EP 1997927112
					Based on OPI patent EP 904301
KR 473546	B	KO			PCT Application WO 1997EP2868
					Previously issued patent KR 2000016546
					Based on OPI patent WO 1997047662

Alerting Abstract WO A1

Catalyst systems for the polymerisation of 2-12C alk-1-enes contain (a) an inorganic support (I), (b) metallocene complex(es) (II), (c) compound(s) (III) forming metallocenium ions, and optionally (d) organometallic compound(s) (IV) of alkali(ne earth) and/or group IIIB metal(s). (I) is an inorganic oxide with a pH of 1-6, which has pores and channels, the macroscopic volume fraction of which comprises 5-30% of the total particle.

Also claimed are (i) preparation of alk-1-ene polymers using the catalyst systems; and (ii) the polymers per se.

Polymerisation of 2-12C alk-1-enes, especially propylene or ethylene, is carried out at -50-300(deg)C and 0.5-3000 bar, preferably in liquid monomers or in the gas phase. Prepolymerisation in suspension or in liquid monomers may be carried out first.

USE - The polymers are used for making fibres, films and mouldings (all claimed).

ADVANTAGE - Unsatisfactory productivity is obtained if metallocene catalysts are used on other supports used to improve the morphology of the polymer. With Ziegler-Natta catalyst systems used in polypropylene production, inorganic oxides, e.g. silica gel, give high productivity but usually a wide molecular weight distribution and other drawbacks, e.g. irregular incorporation of comonomer. The present catalyst system avoids these problems and gives polymers with narrow molecular weight distribution and high productivity.



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ DE 197 20 980 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 08 F 10/00
C 08 F 4/02
C 08 F 4/642

⑯ Aktenzeichen: 197 20 980.7
⑯ Anmeldetag: 20. 5. 97
⑯ Offenlegungstag: 26. 11. 98

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Bidell, Wolfgang, Dr., 67112 Mutterstadt, DE;
Langhauser, Franz, Dr., 67152 Ruppertsberg, DE;
Fischer, David, Dr., 67161 Gönheim, DE;
Gregorius, Heike, Dr., 55543 Bad Kreuznach, DE;
Kristen, Marc Oliver, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Hüffer, Stephan, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE;
Müller, Patrik, Dr., 67661 Kaiserslautern, DE;
Hingmann, Roland, Dr., 68526 Ladenburg, DE;
Schweier, Günther, Dr., 67159 Friedelsheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Metallocenkatalysatorsysteme mit anorganischen Oxiden als Träger
⑯ Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen, enthaltend
A) einen anorganischen Träger,
B) mindestens einen Metallocenkomplex,
C) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung und
D) gegebenenfalls mindestens eine organische Metallverbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder eines Metalls der III. Hauptgruppe des Periodensystems, wobei als anorganischer Träger ein anorganisches Oxid verwendet wird, welches einen pH-Wert von 1 bis 6 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30% liegt.

DE 197 20 980 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen, enthaltend

5 A) einen anorganischen Träger,
 B) mindestens einen Metallocenkomplex,
 C) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung und
 D) gegebenenfalls mindestens eine organische Metallverbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder eines
Metalls der III. Hauptgruppe des Periodensystems,

10 wobei als anorganischer Träger ein anorganisches Oxid verwendet wird, welches einen pH-Wert von 1 bis 6 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30% liegt.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen mit Hilfe dieser Katalysatorsysteme, die hiernach erhältlichen Polymerisate sowie Folien, Fasern und Formkörper aus diesen Polymerisaten.

15 Metallocenkatalysatoren sind Komplexverbindungen aus Metallen von Nebengruppen des Periodensystems mit organischen Liganden, die zusammen mit metalloceniumionenbildenden Verbindungen ein wirksames Katalysatorsystem ergeben. Sie erlauben die Herstellung neuartiger Polyolefine. Für eine kommerzielle Nutzung solcher Metallocenkatalysatoren in gängigen technischen Verfahren ist gewöhnlich eine Trägerung erforderlich, da hierdurch Polymerisate mit verbesserten Morphologien erhalten werden, wie in der EP-A 294 942 beschrieben. Als Träger werden häufig anorganische oder organische Oxide eingesetzt. Die Produktivität der geträgerten Metallocenkatalysatoren ist noch unbefriedigend.

20 Anorganische Oxide, wie beispielsweise Kieselgel (SiO₂), werden auch bei der Propylenpolymerisation mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen verwendet (US-A 4 857 613, US-A 5 288 824). Die dabei erhaltenen Propylenpolymerisate können mit einer recht hohen Produktivität hergestellt werden, sie sind aber meist durch eine breite Molmassenverteilung gekennzeichnet und darüber hinaus weisen sie noch Nachteile wie beispielsweise einen ungleichmäßigen Comonomereinbau auf.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen zu entwickeln, die zu Polymerisaten von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen mit einer engen Molmassenverteilung führen, welche die geschilderten Nachteile nicht aufweisen und die mit hoher Produktivität erhalten werden.

25 Demgemäß wurden Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen gefunden, die

30 A) einen anorganischen Träger,
 B) mindestens einen Metallocenkomplex,
 C) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung und
 D) gegebenenfalls mindestens eine organische Metallverbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder eines
Metalls der III. Hauptgruppe des Periodensystems

35 enthalten,

wobei als anorganischer Träger ein anorganisches Oxid verwendet wird, welches einen pH-Wert von 1 bis 6 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30% liegt.

40 Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen gefunden, ferner die daraus erhaltenen Polymerisate sowie deren Verwendung als Fasern, Folien und Formkörper.

45 Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem wird zur Polymerisation von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen eingesetzt. Als C₂- bis C₁₂-Alk-1-ene sind Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, 4-Methyl-pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en sowie Gemische aus diesen C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Homo- oder Copolymerisate des Propylens und des Ethylens, wobei der Anteil an Ethylen oder an Propylen in den Copolymerisaten mindestens 50 mol-% beträgt. Bei den Copolymerisaten des Propylens sind diejenigen bevorzugt, die als weitere Monomere Ethylen oder But-1-en oder deren Mischungen enthalten. Bei den Copolymerisaten des Ethylens handelt es sich insbesondere um solche Copolymerisate, die als weitere Monomere Propylen oder But-1-en oder Hex-1-en oder Oct-1-en oder deren Mischungen enthalten.

50 Vorzugsweise werden mit den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen solche Polymerisate hergestellt, die 50 bis 100 mol-% Propylen,

0 bis 50 mol-%, insbesondere 0 bis 30 mol-% Ethylen und

0 bis 20 mol-%, insbesondere 0 bis 10 mol-% C₄- bis C₁₂-Alk-1-ene

55 enthalten.

Bevorzugt sind auch solche Polymerisate, die

50 bis 100 mol-% Ethylen,

0 bis 50 mol-%, insbesondere 0 bis 30 mol-% Propylen und

0 bis 50 mol-%, insbesondere 0 bis 30 mol-% C₄- bis C₁₂-Alk-1-ene

60 aufweisen.

Die Summe der mol-% ergibt stets 100.

65 Die Polymerisation mit Hilfe der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme wird bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 150°C, und bei Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 80 bar, durchgeführt. Bei diesem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren sollen die Verweilzeiten der jeweiligen Reaktionsgemische auf 0,5 bis 5 Stunden, insbesondere auf 0,7 bis 3,5 Stunden, eingestellt werden. Es können bei der Polymerisation u. a. auch Antistatika sowie Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, mitverwendet werden.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Suspension, in flüssigen Monomeren oder in der Gasphase durchgeführt wer-

DE 197 20 980 A 1

den. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation in flüssigen Monomeren oder in der Gasphase, wobei die gerührte Gasphase bevorzugt ist.

Das ebenfalls erfundungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u. a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln verwenden kann (Reaktorkaskade).

Die erfundungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten als Komponente A) einen anorganischen Träger. Als anorganische Träger wird dabei ein anorganisches Oxid verwendet, welches einen pH-Wert, ermittelt nach S.R. Morrison, "The Chemical Physics of Surf acids", Plenum Press, New York [1977], Seite 130ff, von 1 bis 6 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30% liegt. Bevorzugt werden dabei insbesondere solche anorganischen Oxide eingesetzt, deren pH-Wert, d. h. deren negativer dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration, im Bereich von 2 bis 5,5 und insbesondere im Bereich von 2 bis 5 zu finden ist. Weiterhin werden als anorganische Träger insbesondere solche anorganischen Oxide verwendet, die Hohlräume und Kanäle aufweisen, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel 8 bis 30%, bevorzugt 10 bis 30% und besonders bevorzugt 15 bis 25%, beträgt.

Es werden als anorganische Träger insbesondere auch solche anorganischen Oxide verwendet, die einem mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, insbesondere von 20 bis 90 µm, und einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20 µm, insbesondere von 1 bis 5 µm, aufweisen. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich dabei um poröse, granuläre Partikel. Die Primärpartikel weisen Poren mit einem Durchmesser von insbesondere 1 bis 1000 Å auf. Weiterhin sind die erfundungsgemäß zu verwendenden anorganischen Oxide u. a. auch noch dadurch charakterisiert, daß sie über Hohlräume und Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 µm, insbesondere von 1 bis 15 µm, verfügen. Die anorganischen Oxide weisen ferner insbesondere noch ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm³/g, bevorzugt von 1,0 bis 5,0 cm³/g, und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 100 bis 500 m²/g, auf.

Aufgrund der in den feinteiligen anorganischen Oxiden vorhandenen Hohlräume und Kanäle liegt im Trägermaterial eine deutlich verbesserte Verteilung der Katalysatoraktivkomponenten vor. Die sauren Zentren auf der Oberfläche des anorganischen Oxids bewirken zusätzlich eine homogene Beladung mit den Katalysatorbestandteilen. Darüber hinaus wirkt sich ein derart mit Hohlräumen und Kanälen durchzogenes Material positiv auf die diffusionskontrollierte Versorgung mit Monomeren und Cokatalysatoren und damit auch auf die Polymerisationskinetik aus.

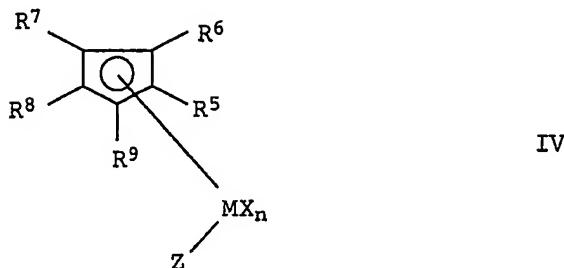
Ein solches feinteiliges anorganisches Oxid ist u. a. erhältlich durch Sprührocknen von vermahlenen, entsprechend gesiebten Hydrogelen, welche hierzu mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol vermischt werden. Während der Sprührocknung kann der benötigte pH-Wert von 1 bis 6 auch durch die Verwendung entsprechend saurer Primärpartikelsuspensionen eingestellt werden. Ein solches feinteiliges anorganisches Oxid ist aber auch im Handel erhältlich.

Bevorzugte anorganische Träger sind insbesondere Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle der I. bzw. der II. Hauptgruppe des Periodensystems. Als ganz bevorzugtes anorganisches Oxid wird neben Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat auch Kieselgel (SiO₂) verwendet, wobei dieses insbesondere durch Sprührocknung erhalten werden kann.

Als Komponente A) können auch sogenannte Cogele, d. h. Gemische von mindestens zwei verschiedenen anorganischen Oxiden, eingesetzt werden.

Es werden vorzugsweise pro Gramm Träger, d. h. der Komponente A), 0,1 bis 10000 µmol, insbesondere 5 bis 200 µmol des Metallocenkomplexes, d. h. der Komponente B) eingesetzt.

Als Komponente B) enthält das erfundungsgemäße Katalysatorsystem mindestens einen oder mehrere Metallocenkomplexe. Als Metallocenkomplexe eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel IV



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR¹⁰ oder -NR¹⁰R¹¹,

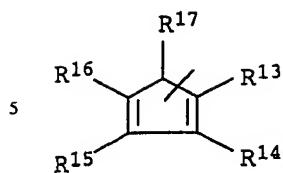
n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,
wobei

R¹⁰ und R¹¹ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

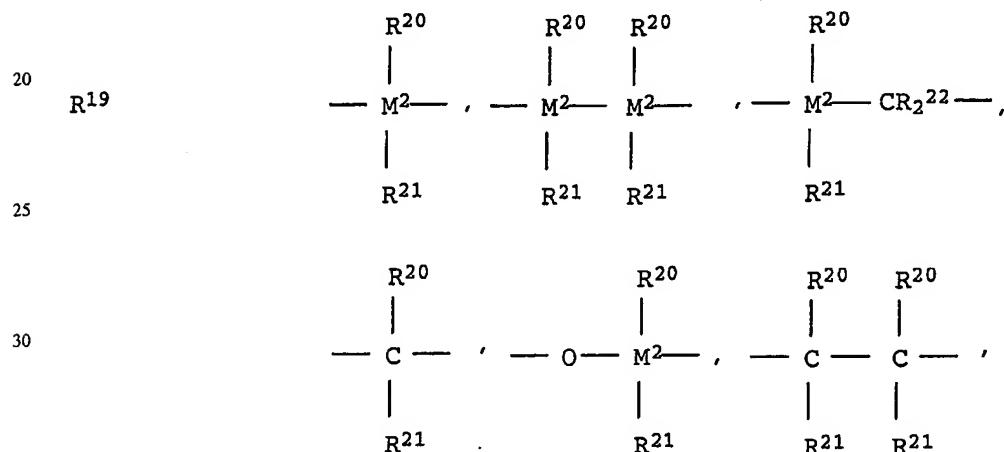
R⁵ bis R⁹ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können oder Si(R¹²)₃ mit

R¹² C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder C₆- bis C₁₅-Aryl,

Z für X oder



steht,
10 wobei die Reste
R¹³ bis R¹⁷ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R¹⁸)₃ mit
15 R¹⁸ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,
oder wobei die Reste R⁸ und Z gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁹-A- bilden, in der



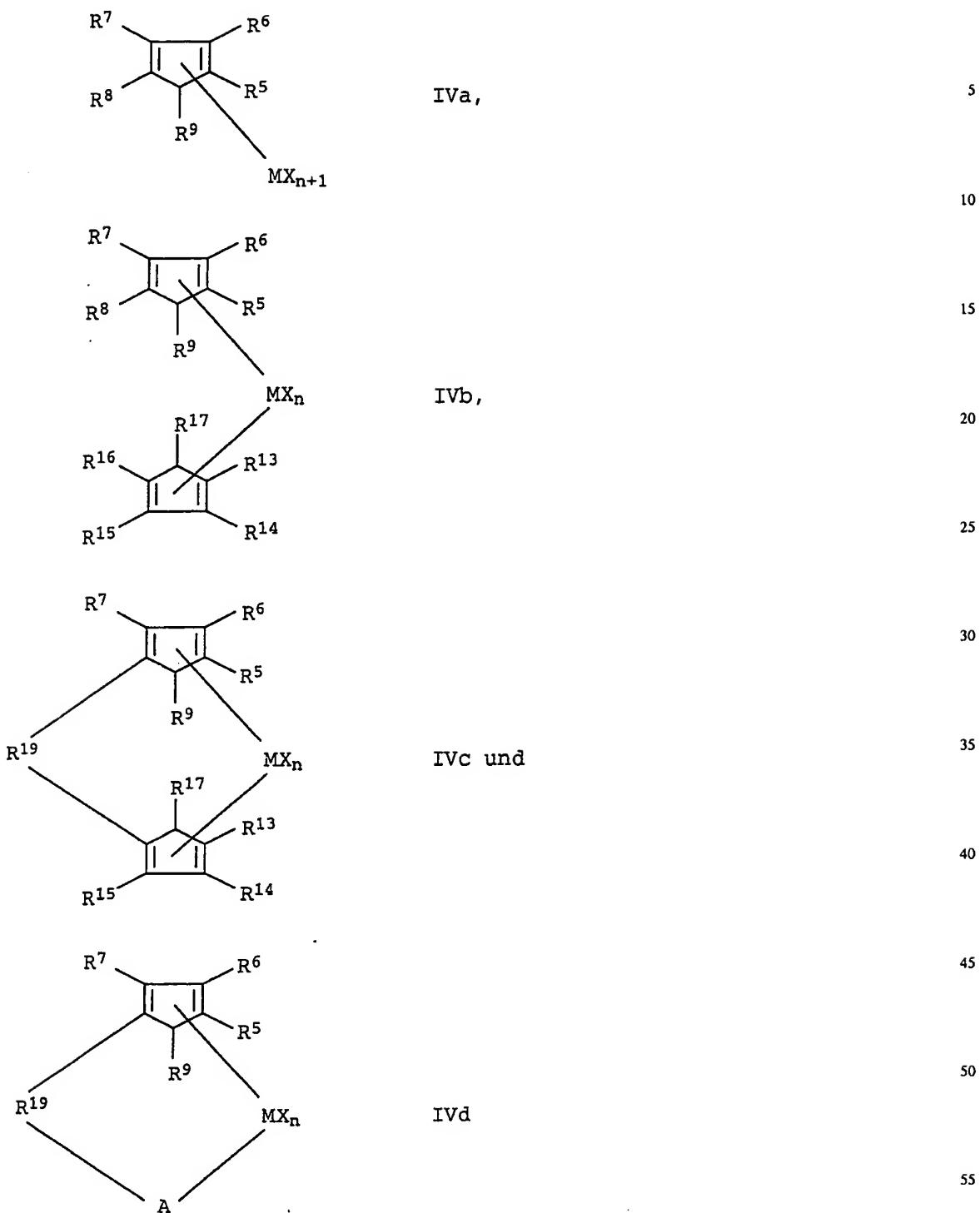
35 = BR²⁰, = AlR²⁰, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR²⁰, = CO, = PR²⁰ oder = P(O)R²⁰ ist,
wobei
R²⁰, R²¹ und R²² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und
40 M² Silicium, Germanium oder Zinn ist,
A -O-, -S-, >NR²³ oder >PR²³ bedeuten,
mit
45 R²³ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R²⁴)₃,
R²⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, das seinerseits mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl
oder wobei die Reste R⁸ und R¹⁶ gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁹bilden.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel IV sind
50

55

60

65



bevorzugt.

Die Reste X können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

Von den Verbindungen der Formel IVa sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

60

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl oder Phenyl,

n die Zahl 2 und

R⁵ bis R⁹ Wasserstoff oder C₁-bis C₄-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel IVb sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

65

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

X Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl oder Phenyl,

n die Zahl 2,

DE 197 20 980 A 1

R^5 bis R^9 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder $Si(R^{12})_3$,

R^{13} bis R^{17} Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder $Si(R^{18})_3$ bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel IVb geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u. a.:

5 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und

10 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel IVc sind diejenigen besonders geeignet, in denen

R^5 und R^{13} gleich sind und für Wasserstoff oder C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen stehen,

R^9 und R^{17} gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

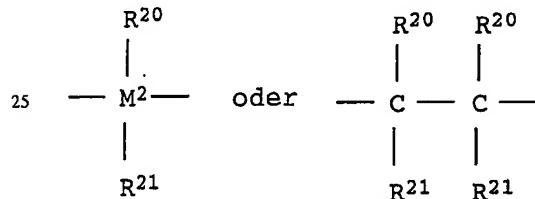
15 R^6 , R^7 , R^{14} und R^{15} die Bedeutung

R^7 und R^{15} C_1 - bis C_4 -Alkyl

R^6 und R^{14} Wasserstoff

haben oder zwei benachbarte Reste R^6 und R^7 sowie R^{14} und R^{15} gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

20 R^{19} für



30

steht,

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X für Chlor, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen.

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u. a.

35 Dimethylsilanediylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

40 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

45 Dimethylsilanediylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Diethylsilanediylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,

Dimethylsilanediylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

50 Dimethylsilanediylbis(-2-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilanediylbis(-2-ethylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Methylphenylsilanediylbis(-2-ethylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Methylphenylsilanediylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,

55 Diphenylsilanediylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilanediylbis(-2-ethylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid, und

Diphenylsilanediylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid

sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen sind u. a.

60 Dimethylsilanediylbis(-2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-2-methyl-4-naphthylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilanediylbis(-2-methyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid und

Dimethylsilanediylbis(-2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

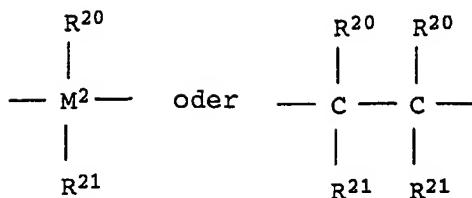
65 Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel IVd sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,

X für Chlor, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen.

R^{19} für

DE 197 20 980 A 1



5

steht,
A für -O-, -S-, > NR²³

10

und
R⁵ bis R⁷ und R⁹ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Si(R¹²)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

15

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u. a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

20

Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

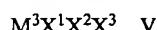
25

Als Komponente C) enthält das erfundungsgemäße Katalysatorsystem eine metalloceniumionenbildende Verbindung.

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel V

30



bevorzugt, in der

M³ ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B, X¹, X² und X³ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

35

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel V, in der X¹, X² und X³ gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel VI

40



geeignet, in denen

45

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet, Q₁ bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C₁- bis C₂₈-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁- bis C₂₈-Alkoxy, C₆- bis C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

50

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

45

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetraakis(pentafluorophenyl)borat.

55

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

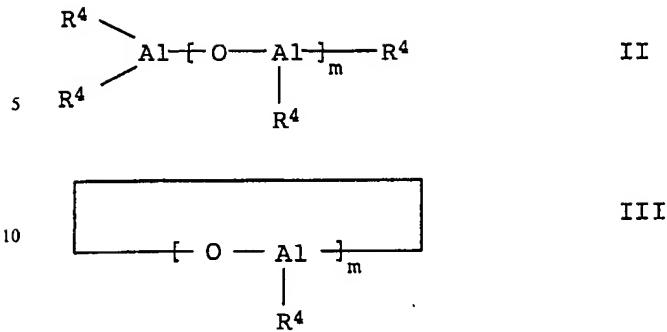
Die Menge an metalloceniumionenbildenden Verbindungen beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex IV.

55

Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindung C) sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III

60

65



15 wobei R⁴ eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u. a. in der EP-A 284 708 und der US A 4,794,096 beschrieben.

20 In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Vorzugsweise werden sowohl die Metallocenkomplexe (Komponente B) als auch die metalloceniumionenbildende Verbindungen (Komponente C) in Lösung eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, besonders bevorzugt sind.

25 Weiterhin können als Komponente C Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5,371,260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

30 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe und die oligomeren Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 10 : 1 bis 10⁶ : 1, insbesondere im Bereich von 10 : 1 bis 10⁴ : 1, liegt.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann als Komponente D) gegebenenfalls noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel I

35 M¹ (R¹)_r (R²)_s (R³)_t I

in der

M¹ ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d. h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

40 R¹ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

R² und R³ Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

r eine ganze Zahl von 1 bis 3

45 und

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r+s+t der Wertigkeit von M¹ entspricht, enthalten.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel I sind diejenigen bevorzugt, in denen

M¹ Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

50 R¹ bis R³ für C₁- bis C₁₀-Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel I sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

Wenn die Komponente D) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer Menge von 800 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 500 : 1 bis 50 : 1 (molares Verhältnis von M¹ aus I zu Übergangsmetall M aus IV) im Katalysatorsystem enthalten.

55 Die Komponenten A), B), C) und gegebenenfalls D) werden zusammen als erfindungsgemäßes Katalysatorsystem verwendet.

Üblicherweise sind die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme analog EP-A 294 942 erhältlich.

Ein bevorzugtes Herstellverfahren der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zeichnet sich durch die Verfahrensschritte

60

a) Kontaktierung einer Lösung einer metalloceniumionenbildenden Verbindung mit einem zweiten Lösungsmittel, in welchem diese Verbindung nur wenig löslich ist, in Gegenwart des Trägermaterials,

b) Entfernung zumindest eines Teils der Lösungsmittel vom Trägermaterial und

65 c) Kontaktierung einer Lösung eines Gemisches einer metalloceniumionen-bildenden Verbindung und eines Übergangsmetallkomplexes mit einem zweiten Lösungsmittel, in welchem dieses Gemisch nur wenig löslich ist, in Gegenwart des nach a) und

b) erhaltenen Trägermaterials,

DE 197 20 980 A 1

aus.

Dieses Herstellverfahren ist in der älteren deutschen Patentanmeldung 196 26 834.6, insbesondere Seite 12, Zeile 15, bis Seite 15, Zeile 27, und Beispiele, sowie in der dort zitierten EP-A 295 312 ausführlich beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen, die sich u. a. durch eine enge Molmassenverteilung und sehr geringe xylolösliche Anteile auszeichnen. Aufgrund der sehr niedrigen xylolöslichen Anteile lassen sich die ebenfalls erfindungsgemäßen Polymerivate von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen insbesondere als Verpackungsmaterialien im Lebensmittelbereich einsetzen.

Das ebenfalls erfindungsgemäße Verfahren, in welchem die beschriebenen Katalysatorsysteme verwendet werden, ist u. a. durch einen relativ geringen verfahrenstechnischen Aufwand und durch eine hohe Produktivität gekennzeichnet. Die daraus erhaltenen Polymerivate von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen können insbesondere zu Fasern, Folien und Formkörpern verarbeitet werden.

Beispiele

Vergleichsbeispiel A

15

I. Herstellung des Trägermaterials

20 g Kieselgel (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 280 m²/g; Porenvolumen: 1,7 cm³/g; Volumenanteile von Hohlräumen und Kanälen am Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 7,0) wurden im Vakuum 8 Stunden lang bei 180°C dehydratisiert, danach in 250 ml Toluol suspendiert und anschließend mit 160 ml 1,53 molares Methylalumoxan (Firma Witco) bei Raumtemperatur versetzt. Nach 12 Stunden wurde das mit Methylalumoxan desaktivierte Kieselgel abfiltriert, zweimal mit je 100 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 27,9 g mit Kieselgel geträgertes Methylalumoxan.

20

25

II. Trägerung des Katalysators

4,9 g des unter I. erhaltenen, mit Methylalumoxan desaktivierten Kieselgels wurden zu einer Mischung von 28 mg Bis-[3,3'-(2-Methyl-benzo[e]indenyl)]dimethylsilanilylzirkoniumdichlorid, 6,3 ml 1,53 molare Methylalumoxanolösung (in Toluol, Firma Witco) und 22 ml Toluol langsam zugegeben.

30

Nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel langsam und kontrolliert bis Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Die Ausbeute am geträgerten Katalysator betrug 5,0 g.

35

III. Polymerisation von Propylen

35

In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 10-Liter-Autoklaven wurden nacheinander 50 g Polypropylengrieß und 10 ml Trisobutylaluminium (2 molar in einer Heptanlösung) gegeben und 15 Minuten lang gerührt. Anschließend befüllte man den Reaktor im Stickstoffgegenstrom mit 670 mg des in II. erhaltenen geträgerten Katalysators. Der Reaktor wurde zunächst wieder verschlossen und danach erneut bei einer Rührdrehzahl von 350 Umdrehungen/Minute bei Raumtemperatur mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Nach 30 Minuten Vorpolymerisation wurde zunächst die Temperatur auf 65°C erhöht, wobei der Reaktorinnendruck stufenweise durch automatische Druckregelung bis zu einem Enddruck von 25 bar erhöht wurde. Anschließend wurde 90 Minuten lang bei automatischer Propylengasregelung (25 bar) in der Gasphase bei 65°C polymerisiert. Nach beendeter Polymerisation wurde 10 Minuten lang auf Atmosphärendruck entspannt und das entstandene Polymerisat im Stickstoffstrom ausgetragen. Man erhielt 340 g Polypropylengrieß, was einer Produktivität von 650 g Polypropylen/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Daten des Polymerisats sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgelistet.

40

45

Die Bestimmung des Teilchendurchmesser des Trägers erfolgte durch Coulter-Counter-Analyse (Korngrößenverteilung der Trägerpartikel), die des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche durch Stickstoff-Absorption nach DIN 66 131 oder durch Quecksilber-Porosimetrie nach DIN 66 133. Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße der Primärpartikel, des Durchmessers der Hohlräume und Kanäle sowie deren makroskopischer Volumenanteil geschah mit der Hilfe der Scanning Electron Mikroskopie (Rasterelektronenmikroskopie) bzw. der Electron Probe Micro Analysis (Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse) jeweils an Kornoberflächen und an Kornquerschnitten des Trägers. Der pH-Wert des Trägers wurde nach S.R. Morrison "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York [1977], Seite 130ff, ermittelt.

50

55

Vergleichsbeispiel B

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines granulären, sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 320 m²/g; Porenvolumen: 1,75 cm³/g; Volumenanteile von Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: < 5%; pH-Wert: 5,5) hergestellt. 830 mg geträgter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1360 g Polymerengrieß, was einer Produktivität von 1050 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

60

65

Beispiel 1

65

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels mit einem erhöhten Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 325 m²/g; Porenvolumen: 1,50 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtparti-

DE 197 20 980 A 1

kel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt. 445 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1500 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2200 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

5

Beispiel 2

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 325 m²/g; Porenvolumen: 1,50 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,0) hergestellt. 445 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1655 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2400 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

10

Beispiel 3

15 Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 310 m²/g; Porenvolumen: 1,60 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 4,5) hergestellt. 410 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1620 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2550 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

20

Beispiel 4

25 Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm, spezifische Oberfläche: 315 m²/g; Porenvolumen: 1,50 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 8%; pH-Wert: 5,0) hergestellt. 565 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1580 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 1580 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

20

Beispiel 5

30

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel A verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm, spezifische Oberfläche: 325 m²/g; Porenvolumen: 1,50 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 24%; pH-Wert: 5,0) hergestellt. 395 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1650 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2700 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

35

Vergleichsbeispiel C

I. Herstellung des Trägermaterials

40

12,1 g Kieselgel (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 280 m²/g; Porenvolumen: 1,56 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 7,0) wurden in 90 ml Heptan suspendiert und auf 20°C thermostatisiert. Innerhalb von 90 Minuten wurden 33,9 ml einer 1 molaren Lösung von Trimethylaluminium (TMA) in Heptan zugegeben, wobei eine Temperatur von 40°C nicht überschritten wurde. Nach Beendigung der TMA-Zugabe wurde weitere 4 Stunden lang gerührt. Die Suspension wurde abfiltriert und zweimal mit je 20 ml Heptan gewaschen. Nach dem Trocknen bei 50°C verblieb der modifizierte Träger als rieselfähiges Pulver.

45

II. Trägerung des Katalysators

50

Zu einer Lösung von 131,3 mg Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid in 56 ml 1,53 molarer Methylalumoxan-Lösung in Toluol wurde bei 20°C nach 20minütigem Rühren 12,6 g des nach I. modifizierten Trägers gegeben und weitere 45 Minuten lang gerührt. Danach wurde abfiltriert und anschließend zweimal mit Heptan gewaschen. Nach der Trocknung bei 50°C erhielt man 15,1 g des geträgerten Katalysators als rieselfähiges Pulver.

55

III. Polymerisation von Ethylen

In einen gerührten 10-Liter-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 4,5 Liter iso-Butan und 80 mg/Liter n-Butyl-Lithium vorgelegt. Dann wurden 365 mg des aus II. erhaltenen geträgerten Katalysators mit weiteren 0,5 Liter iso-Butan eingespült und Ethylen auf einen 60 Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 Minuten wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. Es fielen 1660 g Polymerat in Form eines gut rieselfähigen Grießes an. Die entsprechenden Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet.

65

Beispiel 6

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel C verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 325 m²/g; Porenvolumen: 1,50 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,0) hergestellt. 445 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1655 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2400 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

DE 197 20 980 A 1

menanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt. 265 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 1600 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 4000 g Polyethylen (PE)/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Beispiel 7

5

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel C verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sauren Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 305 m²/g; Porenvolumen: 1,48 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt. 215 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 1500 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 4600 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

10

Vergleichsbeispiel D

15

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel C verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines granulären Kieselgels (Teilchendurchmesser: 50 µm; spezifische Oberfläche: 320 m²/g; Porenvolumen: 1,75 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: < 5%; pH-Wert: 5,5) hergestellt. 440 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 1440 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2150 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

20

Vergleichsbeispiel E

I. Trägerung des Katalysators

25

5 g Aluminiumoxid mit einem pH-Wert von 7,5, einem Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel von < 1,0% und einem Aktivitätswert von 1 wurden langsam zu einer 1,53 molaren Lösung von Methylalumoxan (Firma Witco) in 80 ml Toluol bei 0°C zugegeben. Nach 12 Stunden wurde das Aluminiumoxid abfiltriert, zweimal mit je 100 ml Toluol gewaschen und direkt zu einer Mischung von 28,5 mg Bis-[3,3'-(2-methylbenzo[e]indenyl)]-dimethylsilanilizirkoniumdichlorid, 6,5 ml einer 1,53 molaren Lösung von Methylalumoxan in Toluol und 25 ml Toluol langsam hinzugegeben. Nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel langsam und kontrolliert bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Man erhielt 5,1 g eines rieselfähigen Pulvers als geträgerter Katalysator.

30

II. Polymerisation von Propylen

35

In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 10-Liter-Autoklaven wurden 50 g Polypropylenengrieß vorgelegt. Anschließend wurden nacheinander 4 Liter flüssiges Propylen, 10 ml Triisobutylaluminium (2 molar in Heptan) und 975 mg Katalysator (nach I. erhalten) über eine Schleuse in den Reaktor gegeben. Bei einer Rührerdrehzahl von 350 Umdrehungen/Minute wurde bei Raumtemperatur der Autoklav mit weiteren 3 Liter Propylen befüllt. Anschließend wurde schrittweise die Temperatur auf 65°C erhöht, wobei sich der Innendruck auf 26 bar einstellte. Es wurde 90 Minuten lang 65°C polymerisiert. Nach beendeter Polymerisation wurde 10 Minuten lang auf Atmosphärendruck entspannt und das Polymerat im Stickstoffatom ausgetragen. Man erhielt 255 g Polypropylen, was einer Produktivität von 140 g PP/g Katalysator/Stunde entspricht.

40

Beispiel 8

45

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel E verfahren, jedoch wurde der Katalysator auf Basis eines sauren Aluminiumoxids (pH = 4,5; Aktivität: 1, Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel von 15%) hergestellt. 945 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Propylen 1050 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 700 g PP/Katalysator/Stunde entspricht.

50

Vergleichsbeispiel F

I. Herstellung des Trägermaterials

55

250 g Kieselgel (bei 140°C für 7 Stunden im Vakuum ausgeheizt) wurden in 2000 ml Heptan suspendiert und mit 350 ml einer 2 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan versetzt. Das Kieselgel wurde abfiltriert, mit Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt den vorbehandelten Träger als rieselfähiges Pulver. Dieser wies einen Teilchendurchmesser von 20 bis 45 µm, eine spezifische Oberfläche von 320 m²/g, ein Porenvolumen von 1,75 cm³/g, Volumenanteil von Hohlräumen und Kanälen am Gesamtpartikel von < 5,0% und einen pH-Wert von 7,0 auf.

60

II. Trägerung des Katalysators

65

Eine Suspension von 0,5 mmol Dicyclopentadienylzirkondichlorid, 0,5 mmol N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorophenylborat und 5 g nach I. vorbehandeltes Kieselgels in 50 ml Toluol wurde auf 80°C erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde das Toluol im Vakuum abdestilliert und man erhielt den geträgerten Katalysator als rieselfähiges Pulver.

DE 197 20 980 A 1

III. Polymerisation von Ethylen

In einen gerührten 10-Liter-Stahlautoklaven wurden nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff und Temperieren auf die Polymerisationstemperatur von 70°C 4,5 Liter iso-Butan und 150 mg Butyl-heptyl-magnesium vorgelegt. Dann wurde 5 280 mg des nach II. geträgerten Katalysators mit weiteren 0,5 Liter iso-Butan eingespült und Ethylen auf einen Gesamtdruck von 38 bar aufgepreßt. Der Druck im Autoklaven wurde durch Nachdosierung von Ethylen konstant gehalten. Nach 90 Minuten wurde die Polymerisation durch Entspannen des Autoklaven abgebrochen. 160 g Polymerisat fiel in Form eines gut rieselfähigen Grießes an, was einer Produktivität von 370 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

10

Beispiel 9

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel F verfahren, jedoch wurde der geträgerte Katalysator auf Basis eines sprühgetrockneten Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 325 m²/g; Porenvolumen: 15,0 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt. 68 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 200 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2000 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

20

Vergleichsbeispiel G

25

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel F verfahren, der geträgerte Katalysator wurde auf Basis eines granulären Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 320 m²/g; Porenvolumen: 1,75 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: < 5%; pH-Wert: 7,0) hergestellt, als Metallocenkomponente wurde jedoch Di-n-butylcyclopentadienylzirkondichlorid verwendet. 66 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 255 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2560 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Beispiel 10

30

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel F verfahren, der geträgerte Katalysator wurde auf Basis eines sprühgetrockneten Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 325 m²/g; Porenvolumen: 1,50 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt, als Metallocenkomponente wurde jedoch Di-n-butylcyclopentadienylzirkondichlorid verwendet. 81 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 420 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 3500 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

35

Vergleichsbeispiel H

40

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel F verfahren, der geträgerte Katalysator wurde auf Basis eines granulären Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 320 m²/g; Porenvolumen: 1,75 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: < 5%; pH-Wert: 7,0) hergestellt, als Metallocenkomponente wurde jedoch Dimethylsilylbis-(1-indenyl)zirkondichlorid verwendet. 75 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 195 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 1700 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

45

Beispiel 11

50

Es wurde analog zum Vergleichsbeispiel F verfahren, der geträgerte Katalysator wurde auf Basis eines sprühgetrockneten Kieselgels (Teilchendurchmesser: 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche: 325 m²/g; Porenvolumen: 1,50 cm³/g; Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen im Gesamtpartikel: 15%; pH-Wert: 5,5) hergestellt, als Metallocenkomponente wurde jedoch Dimethylsilylbis-(1-indenyl)zirkondichlorid verwendet. 72 mg geträgerter Katalysator lieferten bei der Polymerisation von Ethylen 240 g Polymergrieß, was einer Produktivität von 2200 g PE/g Katalysator/Stunde entspricht. Die zugehörigen Polymerdaten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

55

60

65

Tabelle 1

	Vergleichsbeispiel A	Vergleichsbeispiel B	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Produktivität [g Polymer/g Kata- lysatoren/Stunde]	650	1050	2200	2400	2550	1800	2700
Kylolöslicher Anteil *) [Gew.-%]	0,5	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4	0,3
Schmelzflußindex **) [g/10 min]	5,9	4,7	4,8	4,2	6,0	4,8	4,9
Volumenanteil an Hohl- räumen und Kanälen innerhalb der Gesamt- partikel [%]	15	<5	15	15	15	8	24
pH-Wert des anorganischen Oxiids	7,0	5,5	5,5	5,0	4,5	5,0	5,0
Molmassenverteilung [M _w /M _n] ***)	2,1	2,1	1,8	1,9	1,9	1,8	1,8

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

*) ermittelt nach DIN ISO 1873
**) nach DIN ISO 1133, bzw. ASTM D 1238, bei 230°C und 2,16 kg
***) ermittelt durch Gelchromatographie

Tabelle 2

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

	Vergleichsbeispiel C	Beispiel 6	Beispiel 7 Vergleichsbeispiel D	Vergleichsbeispiel E	Beispiel 8
Produktivität [g Polymer/g Katalysator/Stunde]	3050	4000	4600	2150	140
Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen innerhalb der Gesamtpartikel [%]	15	15	15	<5	<1,0
Viskosität [η] *)	3,69	3,73	3,82	3,79	15
pH-Wert des anorganischen Trägers	7,0	5,5	5,5	5,5	4,5
Molmassenverteilung [M_w/M_n] **)	2,3	1,9	2,0	2,3	2,0

*) ermittelt nach DIN ISO 1628-3

**) ermittelt durch Gelchromatographie

Tabelle 3

	Vergleichsbeispiel F	Beispiel 9	Vergleichsbeispiel G	Beispiel 10	Vergleichsbeispiel H	Beispiel 11
Produktivität [g Polymer/g Katalysator/Stunde]	370	2000	2560	3500	1700	2200
Konsistenz [η] *)	4,34	4,04	4,20	4,03	3,54	3,82
Volumenanteil an Hohlräumen und Kanälen innerhalb der Gesamtteilchen [%]	<5	15	<5	15	<5	15
pH-Wert des anorganischen Trägers	7,0	5,5	7,0	5,5	7,0	5,5
Molmassenverteilung [M_w/M_n] **)	2,3	1,9	2,2	1,9	2,3	2,0

*) ermittelt nach DIN ISO 1628-3

**) ermittelt durch Gelchromatographie

Aus den Tabellen 1 bis 3 geht u. a. hervor, daß die Verwendung eines anorganischen Trägers mit einem pH-Wert von 1 bis 6 und einem makroskopischen Volumenanteil von Hohlräumen und Kanälen am Gesamtteilchen von 5 bis 30% ge-

DE 197 20 980 A 1

mäß den erfundungsgemäßen Beispielen 1 bis 11 im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen A bis H zu Polymerisaten mit verringerten xylollöslichen Anteilen führt. Darüber hinaus zeichnen sich die erfundungsgemäßen Beispiele 1 bis 11 durch eine deutlich erhöhte Produktivität aus.

5

Beispiel 12

I. Herstellung des Trägermaterials

100 g granuläres Kieselgel (Teilchendurchmesser 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche 320 m²/g; Porenvolumen 1,75 cm³/g; Kanäle im Gesamtpartikel < 5%; pH-Wert 5,5) wurden im Vakuum 8 Stunden lang bei 180°C dehydratisiert, danach in 450 ml Toluol suspendiert und anschließend mit 775 ml 1,53 molares Methylalumoxan (in Toluol, Fa. Witco) bei Raumtemperatur versetzt. Nach 12 Stunden wurde das mit Methylalumoxan desaktivierte Kieselgel mit 750 ml iso-Dodekan versetzt und weitere 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Trägermaterial abfiltriert, zweimal mit je 150 ml Toluol und zweimal mit je 150 ml Pentan gewaschen und im Stickstoffwirbelstrom getrocknet. Die Ausbeute an Methylalumoxan desaktiviertem Kieselgel betrug 146 g.

II. Trägerung des Katalysators

146 g des unter I. erhaltenen, mit Methylalumoxan desaktivierten Kieselgels wurden zu einer Mischung aus 5,25 g Bis-[3,3'-(2-Methyl-benzo[e]indenyl)]dimethylsilandilyzirkoniumdichlorid, und 1,21 1,53 molarer Methylalumoxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 20 Stunden wurde innerhalb von 4 Stunden 2,5 l iso-Dodekan langsam und kontrolliert zugegeben und weitere 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoffgehalt abfiltriert, mit je 150 ml Pentan gewaschen und im Stickstoffwirbelstrom getrocknet. Die Ausbeute am geträgerten Katalysator betrug 154 g. Si-Gehalt des Katalysators: 25,42 Gew.-%.

25

Beispiele 13 bis 15

Polymerisation im kontinuierlichen 200 l-Gasphasenreaktor

Die Polymerisationen wurden in einem vertikal durchmischten Gasphasenreaktor mit einem Nutzvolumen von 200 l durchgeführt. Der Reaktor enthielt ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Polymerisat. Der Reaktorausstoß betrug in allen Fällen 20 kg Polypropylen pro Stunde. Die Polymerisationsergebnisse von Beispiel 13, 14 und 15 sind in Tabelle 4 aufgelistet.

35

Beispiel 13

In den Gasphasenreaktor wurde bei einem Druck von 24 bar und einer Temperatur von 60°C flüssiges Propylen entspannt. Die Dosierung des Katalysators aus Beispiel 12 erfolgte zusammen mit dem zur Druckregelung zugesetzten Propylen. Die zudosierte Katalysatormenge wurde so bemessen, daß der mittlere Ausstoß von 20 kg/h aufrecht erhalten wurde. Ebenfalls zudosiert wurde Triisobutylaluminium (TIBA) in einer Menge von 30 mmol/h als 1 molare Lösung in Heptan. Durch kurzzeitiges Entspannen des Reaktors über ein Tauchrohr wurde sukzessive Polymer aus dem Reaktor entfernt. Die Berechnung der Produktivität erfolgte aus dem Siliciumgehalt des Polymeren nach der folgenden Formel:

$$P = \text{Si-Gehalt des Katalysators} / \text{Si-Gehalt des Produkts}$$

45

Die verfahrenstechnischen Parameter und charakteristischen Produkteigenschaften gehen aus der Tabelle 4 hervor.

Beispiel 14

Beispiel 13 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß als Molekulargewichtsregler Wasserstoff eingesetzt wurde. Die Wasserstoffkonzentration im Reaktionsgas wurde gaschromatographisch ermittelt. Die verfahrenstechnischen Parameter und charakteristischen Produkteigenschaften gehen aus der Tabelle 4 hervor.

55

Beispiel 15

Beispiel 13 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß 1-Buten als Comonomeres in den Reaktor zudosiert wurde. Die Butenkonzentration im Reaktionsgas wurde gaschromatographisch ermittelt. Die verfahrenstechnischen Parameter und charakteristischen Produkteigenschaften gehen aus der Tabelle 4 hervor.

60

Beispiel 16

I. Herstellung des Trägermaterials

100 g Kieselgel (Teilchendurchmesser 20 bis 45 µm; spezifische Oberfläche 325 m²/g; Porenvolumen 1,50 cm³/g; Kanäle im Gesamtpartikel 15%; pH-Wert 5,0) wurden im Vakuum 8 Stunden lang bei 180°C dehydratisiert, danach in 450 ml Toluol suspendiert und anschließend mit 775 ml 1,53 molares Methylalumoxan (in Toluol, Fa. Witco) bei Raumtemperatur versetzt. Nach 12 Stunden wurde das mit Methylalumoxan desaktivierte Kieselgel in 750 ml iso-Dodekan versetzt und weitere 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Trägermaterial abfiltriert, zweimal

DE 197 20 980 A 1

mit je 150 ml Toluol und zweimal mit je 150 ml Pentan gewaschen und im Stickstoffwirbelstrom getrocknet. Die Ausbeute an Methylalumoxan desaktiviertem Kieselgel betrug 159 g.

II. Trägerung des Katalysators

159 g des unter I. erhaltenen, mit Methylalumoxan desaktivierten Kieselgels wurden zu einer Mischung aus 5,25 g Bis-[3,3'-(2-Methyl-benzo[e]indenyl)]dimethylsilandiylzirkoniumdichlorid, und 1,21 1,53 molarer Methylalumoxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 20 Stunden wurde innerhalb von 4 Stunden 2,5 l iso-Dodekan langsam und kontrolliert zugegeben und weitere 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoffgehalt abfiltriert, mit je 150 ml Pentan gewaschen und im Stickstoffwirbelstrom getrocknet. Die Ausbeute am geträgerten Katalysator betrug 165 g. Si-Gehalt des Katalysators: 24,73 Gew.-%.

Beispiele 17 bis 19

Polymerisation im kontinuierlichen 200 l-Gasphasenreaktor

Die Polymerisationen wurden in einem vertikal durchgemischten Gasphasenreaktor mit einem Nutzvolumen von 200 l durchgeführt. Der Reaktor enthielt ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Polymerisat. Der Reaktorausstoß betrug in allen Fällen 20 kg Polypropylen pro Stunde. Die Polymerisationsergebnisse von Beispiel 17, 18 und 19 sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Beispiel 17

In den Gasphasenreaktor wurde bei einem Druck von 24 bar und einer Temperatur von 60°C flüssiges Propylen entspannt. Die Dosierung des Katalysators aus Beispiel 16 erfolgte zusammen mit dem zur Druckregelung zugesetzten Propylen. Die zudosierte Katalysatormenge wurde so bemessen, daß der mittlere Ausstoß von 20 kg/h aufrecht erhalten wurde. Ebenfalls zudosiert wurde Triisobutylaluminium (TIBA) in einer Menge von 30 mmol/h als 1 molare Lösung in Heptan. Durch kurzzeitiges Entspannen des Reaktors über ein Tauchrohr wurde sukzessive Polymer aus dem Reaktor entfernt. Die Berechnung der Produktivität erfolgte aus dem Siliciumgehalt des Polymeren nach der folgenden Formel:

$$P = \text{Si-Gehalt des Katalysators/Si-Gehalt des Produkts}$$

Die verfahrenstechnischen Parameter und charakteristischen Produkteigenschaften gehen aus der Tabelle 4 hervor.

Beispiel 18

Beispiel 17 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß als Molekulargewichtsregler Wasserstoff eingesetzt wurde. Die Wasserstoffkonzentration im Reaktionsgas wurde gaschromatographisch ermittelt. Die verfahrenstechnischen Parameter und charakteristischen Produkteigenschaften gehen aus der Tabelle 4 hervor.

Beispiel 19

Beispiel 17 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß 1-Buten als Comonomeres in den Reaktor zudosiert wurde. Die Butenkonzentration im Reaktionsgas wurde gaschromatographisch ermittelt. Die verfahrenstechnischen Parameter und charakteristischen Produkteigenschaften gehen aus der Tabelle 4 hervor.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5

Tabelle 4
Ergebnisse der kontinuierlichen Polymerisationsversuche aus den Beispielen 13, 14, 15, 17, 18 und 19

	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19
p/T [bar/°C]	24/60	24/60	24/60	24/60	24/60	24/60
TIBA [mmol/h]	30	30	30	30	30	30
H2 [1/vol%]	0	0,110	0	0	0,105	0
1-Buten [vol%]	0	0	4,6	0	0	4,5
Produktdaten						
MFR [g/10''] ^{a)}	4,7	21,3	3,9	4,6	20,6	4,1
DSC [°C]	146,7	145,8	133,8	146,5	145,6	133,4
eta [d1/g]	2,17	1,57	2,28	2,19	1,55	2,27
XL [%]	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5
Si [ppm]	41,00	28,40	44,59	20,02	16,49	20,78
Prod. [gPP/gKat]	6.200	8.950	5.700	12.350	15.000	11.900

a) Nach ISO 1133

DE 197 20 980 A 1

Beispiele 20, 20V, 21 und 21V

1. Spinnversuche

Beispiele 20, 20V

5

Die Spinnversuche wurden auf einer Spinn-Streck-Texturieranlage Barmag 4E/1-Rieter J0/10 durchgeführt. Die Spinntemperaturen betrugen 240°C, das Reckverhältnis 1 : 3,4 bei einer Streckgeschwindigkeit von 2.000 m/min. Es wurde ein Titer von etwa dtex 1220 f68 mit trilobaler Düsengeometrie gesponnen. Vor der Spindüse wurde eine Schmelzesiebpackung von 6.000/1.500/300 mesh eingesetzt. Der Anfangsdruck vor der Siebpackung betrug 60 bar. Der Anblaswind betrug 0,8 m/sec, die Anblastemperatur 18°C, der Präparationsauftrag 0,8%. Das Spinnverhalten sowie die Faser-eigenschaften sind der Tabelle S1 zu entnehmen. Für die Spinnversuche wurde je ein Metallocenhomopolymer mit der Fließfähigkeit 20 g/10 min aus den Beispielen 14 (Beisp. 20V) und 18 (Beispiel 20) eingesetzt.

10

Beispiel 20V: Katalysator auf granulärem Kieselgel nach Beispiel 12;

Beispiel 20: Katalysator auf sphärischem Kieselgel nach Beispiel 16.

15

Tabelle S1

	Einheit	Norm	Beispiel 20V	Beispiel 20
MFR 230°C/2,16 kg	g/10 min	ISO 1133	21,3	20,6
Spinnverhalten	-		kontinuierlicher Druckanstieg vor der Siebpackung, Spinn- und Reckbrüche der Filamente	Kein Druckanstieg vor der Siebpackung, keine Spinn- und Reckbrüche
Titer	dtex	DIN 53830	1.216	1.224
Festigkeit	cN/dtex		1,95	2,14
Dehnung	%		107	102
Uster ^{a)}	%		1,68	1,06

a) Bestimmung der Ungleichmäßigkeit (Masseschwankungen) an Multifilamenten. Das zu prüfende Material durchläuft einen Meßkopf, der kapazitiv einen Momentwert proportional zur linearen Dichte (Titer) des Filaments ermittelt. Aus diesen Momentwerten wird eine Kennzahl für die prozentuale Ungleichmäßigkeit errechnet.

40

45

Wie aus der Tabelle S1 ersichtlich ist, zeigt das Polypropylen aus Beispiel 20V deutlich schlechteres Spinn- und Reckverhalten durch Filamentbrüche sowie schlechtere Filamenteigenschaften wie geringere Filamentfestigkeit und eine höhere Filamentungleichmäßigkeit, ausgedrückt durch den Isterwert, im Vergleich zum Polypropylen aus Beispiel 20

50

2. Flachfolienversuch

Beispiele 21 und 21V

55

Für die Versuche wurden Folien auf einer Flachfolienanlage hergestellt. Diese bestand aus einem 90 mm Barmagextruder mit einer 25 D-Schnecke mit Mischteil und einer 800 mm Johnsdüse mit einem Düsenpalt von 0,5 mm. Die Temperaturen im Extruder betrugen aufsteigend 210°C bis 255°C, die Düsentemperatur 250°C. Die Kühlwalzentemperatur betrug 20°C, die Folienabzugsgeschwindigkeit 14 m/min bei einer Förderleistung von 30 kg/h.

60

Für die Flachfolienversuche wurde je ein Metallocenhomopolymer mit der Fließfähigkeit 7 g/10 min, Herstellung analog Beispiele 14 und 18 verwendet.

Beispiel 21V: Katalysator auf granulärem Kieselgel nach Beispiel 12;

Beispiel 21: Katalysator auf sphärischem Kieselgel nach Beispiel 16.

Die Folieneigenschaften sind der Tabelle F2 zu entnehmen.

65

Tabelle F2

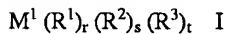
Eigenschaft	Norm	Einheit	Beispiel 21V	Beispiel 21
MFR 230°C/2,16 kg	ISO 1133	g/10 min	7	7
Foliendicke		µm	50	50
Festigkeit: längs quer	ISO 527	N/mm ²	39,9 38,9	40,1 39,2
Dehnung: längs quer	ISO 527	%	750 760	760 770
E-Modul: längs quer	DIN 53121	N/mm ²	880 860	880 870
Haze nach 7 Tagen	ASTM D 1003	%	1,6	1,1
Glanz (20°C) nach 7 Tagen)	ISO 2813	Skt	107	113

Wie aus Tabelle F2 ersichtlich ist, zeigen die Folien nach Beispiel 21 bessere Folieneigenschaften, insbesondere bessere optische Eigenschaften wie geringeren Harze oder höheren Glanz, als die Folien nach Beispiel 21V.

Die Ergebnisse aus den Beispielen 12 bis 21 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme besonders gute Eigenschaften, beispielsweise hohe Produktivitätswerte haben, wenn sie nach dem Herstellverfahren gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung 19626834.6 erhalten werden. Die mit diesen Katalysatoren erhältlichen Polymerivate liefern beispielsweise Fasern oder Folien, u. a. mit guten mechanischen und optischen Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen, enthaltend
 - A) einen anorganischen Träger,
 - B) mindestens einen Metallocenkomplex,
 - C) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung und
 - D) gegebenenfalls mindestens eine organische Metallverbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder eines Metalls der III. Hauptgruppe des Periodensystems,
 wobei als anorganischer Träger ein anorganisches Oxid verwendet wird, welches einen pH-Wert von 1 bis 6 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30% liegt.
2. Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, wobei der anorganische Träger A) einen pH-Wert von 2 bis 5,5 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 8 bis 30% liegt.
3. Katalysatorsysteme nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der anorganische Träger einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20 µm und Hohlräume und Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 µm aufweist.
4. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei es sich bei dem anorganischen Träger um einen Oxid des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder um ein Oxid eines Metalls der I. bzw. der II. Hauptgruppe des Periodensystems handelt.
5. Katalysatorsysteme nach dem Anspruch 4, wobei es sich bei dem anorganischen Träger um Kieselgel (SiO₂) handelt.
6. Katalysatorsysteme nach dem Anspruch 5, wobei das verwendete Kieselgel (SiO₂) sprühgetrocknet ist.
7. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei ein Metallocenkomplex B) des Titans, Zirkoniums oder Hafniums verwendet wird.
8. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei als organische Metallverbindung D) eine Metallverbindung der allgemeinen Formel I verwendet wird,



in der

M¹ ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet,

R¹ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

R² und R³ Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

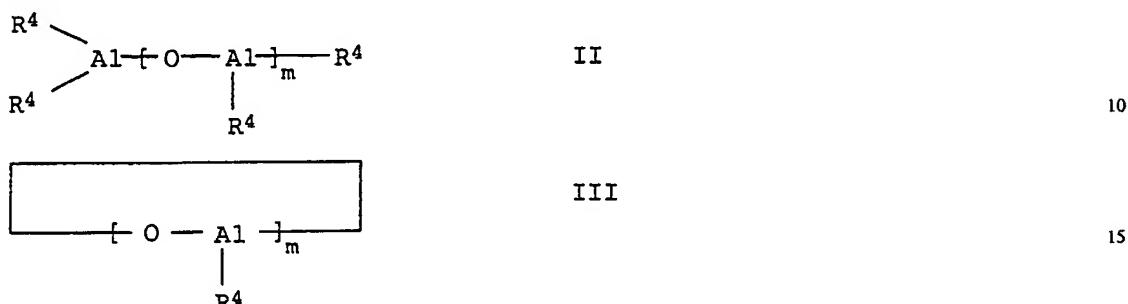
r eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r+s+t der Wertigkeit von M¹ entspricht.

9. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei als metalloceniumionenbildende Verbindung C) offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III eingesetzt werden,

5



wobei R⁴ eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

10. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C und Drücken von 0,5 bis 3000 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 verwendet.

20

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in flüssigen Monomeren oder in der Gasphase erfolgt.

25

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Vorpolymerisation in Suspension oder in flüssigen Monomeren erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als C₂- bis C₁₂-Alk-1-ene Propylen verwendet.

30

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als C₂- bis C₁₂-Alk-1-en Ethylen verwendet.

15. Polymerivate von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14.

35

16. Verwendung der Polymerivate von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen gemäß dem Anspruch 15 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

17. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den Polymerisaten von C₂- bis C₁₂-Alk-1-enen nach dem Anspruch 15.

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -